



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 34 667 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 34 667.7
⑳ Anmeldetag: 11. 8. 97
㉑ Offenlegungstag: 18. 2. 99

㉒ Int. Cl.⁶:
C 08 L 69/00
C 08 L 25/04
C 08 L 51/04
C 08 K 5/521
C 08 L 27/12
C 08 J 5/00
C 08 K 7/14
C 08 L 55/02
// (C08L 69/00,55:02)

DE 197 34 667 A 1

㉓ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉔ Erfinder:
Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE;
Wittmann, Dieter, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Keller,
Bernd, 47608 Geldern, DE; Alberts, Heinrich, Dr.,
51519 Odenthal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉕ Flammwidrige, verstärkte Polycarbonat-ABS-Formmassen

㉖ Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige, verstärkte Polycarbonat-ABS-Formmassen, deren Polycarbonatkomponente durch eine Mischung aus 2 Polycarbonaten mit vorzugsweise identischer Struktur und unterschiedlichen relativen Lösungsviskositäten ersetzt ist.

DE 197 34 667 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft mit organischen Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete, verstärkte Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau aufweisen.

5 Verstärkte flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen sind bereits bekannt.

So werden in der EP-A-0 754 531 u. a. flammwidrige Formmassen aus Polycarbonat, ABS-Pfropfpolymerisat und gegebenenfalls SAN-Copolymerisaten beschrieben, die mit blättchenförmigen, anorganischen Materialien verstärkt sind.

Flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer und/oder Pfropfpolymer, oligomeren Phosphaten als Flammenschutzmittel und Fasern als Verstärkungsmaterialien, sind aus der EP-A-0 363 608 bekannt.

Die Lehre der EP-A-0 640 655 befaßt sich mit flammwidrigen Formmassen aus aromatischen Polycarbonaten, styrolhaltigen Copolymeren, Pfropfpolymeren, und einer Mischung aus Mono- und oligomeren Phosphaten, die gegebenenfalls Glasfasern als Verstärkungsmaterialien enthalten können.

15 Für bestimmte Einsatzzwecke, wie für die Herstellung von Formkörpern mit erhöhter mechanischer Beanspruchung oder für Formkörper mit dünner Wandstärke zeigen die bekannten Formmassen ein nicht ausreichendes Eigenschaftsniveau, insbesondere eine geringe Steifigkeit oder zu geringes Fließverhalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, flammwidrige, verstärkte Polycarbonat-ABS-Formmassen bereitzustellen, die einen ausgezeichneten E-Modul neben einer sehr guten Flammfestigkeit, sehr gute Verarbeitungseigenschaften und einem hohen mechanischen Eigenschaftsniveau aufweisen.

20 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung bestimmter Gemische von Polycarbonaten mit jeweils deutlich unterschiedlichen Lösungsviskositäten Polycarbonat-ABS-Formmassen resultieren, die einen deutlich besseren E-Modul, eine höhere Kerbschlagzähigkeit und ein besseres Verarbeitungsverhalten gegenüber Formmassen aufweisen, die als Polycarbonatkomponente nur ein Polycarbonat mit einer entsprechenden durchschnittlichen Lösungsviskosität enthalten.

25 Gegenstand der Erfindung sind daher flammwidrige, verstärkte thermoplastische Formmassen, enthaltend

A. 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 90, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-Teile eines Gemisches zweier aromatischer Polycarbonate A.1 und A.2 mit unterschiedlicher Lösungsviskosität, wobei

1. die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt,

30 2. die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und

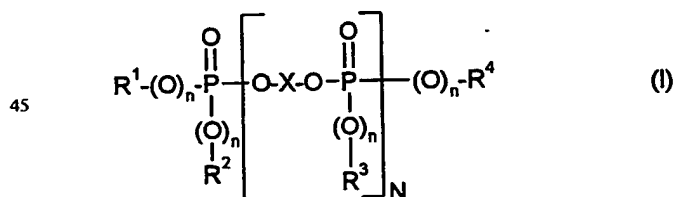
3. die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06 ist,

wobei ein oder mehrere weitere Polycarbonate dem Gemisch aus A.1 und A.2 zugesetzt werden können,

B. 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25, eines Vinyl(co)polymerisates aus einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren,

35 C. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$ erhältlich durch Pfropfpolymerisation von mindestens 2 der Monomeren ausgewählt aus Chloropren, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Äthylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente,

40 D. 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teilen Phosphorverbindung der Formel (I)



50 worin

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₄-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

55 N 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

E. 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teilen fluoriertes Polyolefin und

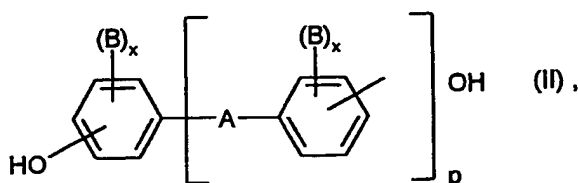
60 F. 1 bis 40, vorzugsweise 3 bis 30, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-Teile anorganisches, vorzugsweise faserförmiges Verstärkungsmaterial.

Die Summe aller Gewichtsteile A+B+C+D+E+F ergibt 100.

Komponente A

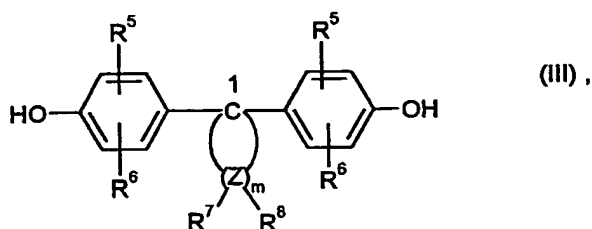
65

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate als Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (II)



worin

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S-, -SO₂-, -O-, -CO- oder ein C₆-C₁₂-Arylen-Rest, der gegebenenfalls mit weiteren, Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, B unabhängig voneinander, jeweils C₁-C₈-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Benzyl, Halogen, bevorzugt Chlor, Brom, x unabhängig voneinander, jeweils 0, 1 oder 2 und p 1 oder 0 bedeuten, oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (III)



worin

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C₁-C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Benzyl,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

R⁷ und R⁸ für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

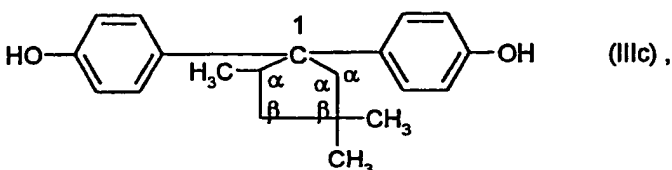
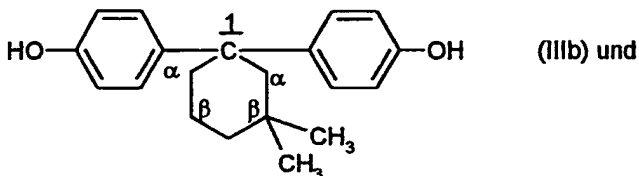
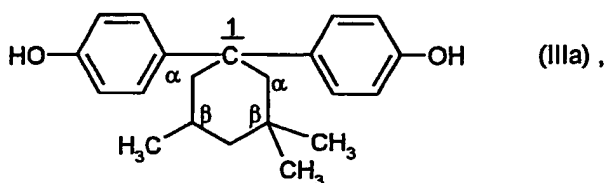
und

Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R⁷ und R⁸ gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Geeignete Diphenole der Formel (II) sind z. B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind Dihydroxydiphenylcycloalkane mit 5 und 6 Ring-C-Atomen im cycloaliphatischen Rest [(m = 4 oder 5 in Formel (III))] wie beispielsweise die Diphenole der Formeln



20 wobei das 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Formel IIIa) besonders bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate gemäß Komponente A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z. B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen, beispielsweise

25
30
35
40
45
Phloroglucin,
4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,
4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,
1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,
1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan,
Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan,
2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan,
2,4-Bis-((4-hydroxyphenyl)-isopropyl)-phenol,
2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol,
2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan,
Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester,
Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,
Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und
1,4-Bis-((4',4''-Dihydroxytriphenyl)-methyl)-berzol.

Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 mol-%, bezogen auf die mol-Summe an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Die aromatischen Polycarbonate der Komponente A können teilweise durch aromatische Polyesterarbonate ausgetauscht werden.

55 Die aromatischen Polycarbonate der Komponente A können auch Polysiloxan-Blöcke enthalten. Deren Herstellung wird beispielsweise in der DE-OS 33 34 872 und in der US-PS 3 821 325 beschrieben.

Aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyesterarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 14 95 626, DE-OS 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396; zur Herstellung aromatischer Polyesterarbonate z. B. DE-OS 30 77 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate und/oder aromatischer Polyesterarbonate kann z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung der Kettenabbrecher und gegebenenfalls unter Verwendung der trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweiger erfolgen.

65 Bezogen auf das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 beträgt der Anteil A.1 5 bis 95, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, insbesondere 35 bis 65 Gew.-%, und der Gewichtsanteil A.2 95 bis 5, vorzugsweise 75 bis 25 Gew.-%, ins-

besondere 65 bis 35 Gew.-%.

Das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 zeichnet sich dadurch aus, daß die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt, daß die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und daß die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06, insbesondere größer oder gleich 0,09 ist, d. h. relative Lösungsviskosität (A.2) minus relative Lösungsviskosität (A.1) $\geq 0,06$ insbesondere $\geq 0,09$. Die relative Lösungsviskosität wird gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Vorzugsweise haben die Polycarbonate A.1 und A.2 dieselben Strukturen, d. h. sie sind aus den gleichen Monomeren aufgebaut. Besonders bevorzugt sind sowohl die Polycarbonate A.1 und A.2 als auch weiteres zugesetztes Polycarbonat (wie oben für A.1 und A.2 beschrieben) aus denselben Monomeren aufgebaut und haben die gleiche Struktur. Ein weiteres Polycarbonat wird vorzugsweise bis zu einer Menge von 30 Gew.-% (bezogen auf die Menge an A.1 und A.2) zugesetzt.

Eine oder beide Polycarbonat-Bestandteile A.1 oder A.2 im Gemisch können ein recycliertes Polycarbonat sein. Unter recycliertem Polycarbonat werden solche Produkte verstanden, die bereits einen Verarbeitungs- und Lebenszyklus hinter sich haben und durch spezielle Aufbereitungsverfahren von anhaltenden Verunreinigungen soweit befreit worden sind, so daß sie für weitere Anwendungen geeignet sind.

Komponente B

Das thermoplastische Polymer B, das gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Formmassen vorhanden ist, umfaßt (Co)Polymere von einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren (Vinylmonomeren) wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole, (z. B. halogen- und/oder alkylkernsubstituiert) Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte Maleinimide und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Die Formmasse kann auch verschiedene (Co)Polymerisate B enthalten.

Bevorzugte Vinyl-(Co)polymerisate B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol und/oder kernsubstituiertem Styrol und/oder Methylmethacrylat (B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-alkyl- und N-arylsubstituiertem Maleinimid (B.2).

Der Gehalt an Monomeren B.1 im (Co)Polymer beträgt vorzugsweise 50 bis 99, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% der Monomeren B.2, vorzugsweise 1 bis 50, besonders bevorzugt 40 bis 5 Gew.-%.

Besonders bevorzugte Copolymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Copolymerisate B sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die bevorzugt durch eine kontinuierliche Masse oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 5 bis 25 Gew.-%.

Anstelle von Styrol können die Polymeren auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, enthalten.

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel \bar{M}_n) der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente B können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60.000 bis 200.000. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

Komponente C

Die erfindungsgemäße Komponente C stellt Pfropfpolymerisate dar, welche auch als Gemisch in der Formmasse enthalten sein können. Diese umfassen Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopropen, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z. B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pfropfpolymerisate C umfassen Pfropfpolymerisate aus:

C.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teilen einer Mischung aus

C.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

C.1.2 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C_1 - C_4 -Alkyl bzw. Phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf

C.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien- und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .

Bevorzugte Pffropfpolymerisate C sind z. B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäurealkylestern gepfropfte Grundlagen C.2 wie Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d. h. Copolymerisate der in der DE-OS 16 94 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z. B. in der DE-OS 23 48 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z. B. ABS-Polymerisate, wie sie z. B. in der DE-OS 20 35 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 22 48 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pffropfpolymerisate C sind erhältlich durch Pffropfreaktion von

α 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pffropfpolymerisat C, mindestens eines (Meth)Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth)Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol, als Pffropfaufgabe C.1 auf β 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pffropfpolymerisat C, eines Butadienpolymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf β , Butadienresten als Pffropfundlage C.2,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pffropfundlage p mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pffropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pffropfpolymerisats C.2 0,05 bis 2 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm beträgt.

(Meth)Acrylsäureester α sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.

Die Pffropfundlage β kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf β , Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pffropfundlage β besteht aus reinem Polybutadien.

Der Pffropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pffropfmonomeren zur Pffropfundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z. B. auch Pffropfpolymerisate aus

τ 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur $<-20^{\circ}\text{C}$ als Pffropfundlage C.2 und

δ 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren als Pffropfmonomere C.1.

Die Acrylatkautschuke τ der Polymerisate C sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf τ , anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 - C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethyl-hexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen- C_1 - C_8 -alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugt vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethylacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfundlage τ .

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pffropfundlage τ zu beschränken.

Bevorzugt "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pffropfundlage τ dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl- C_1 - C_6 -alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfundlage τ sind Emulsionspolymerisate, die einen Gehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pffropfundlagen gemäß C.2 sind Silikonkautschuke mit pffropfaktiven Stellen, wie sie in DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pffropfund C.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R.

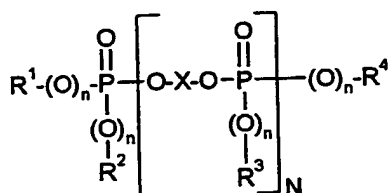
Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die Pfpfopolymerisate C können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

Da bei der Pfpfreaktion die Pfpfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfpfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfpfopolymerisaten C auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfpfmonomere in Gegenwart der Pfpfgrundlage gewonnen werden.

Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammenschutzmittel wenigstens eine organische Phosphorverbindung beziehungsweise ein Gemisch von organischen Phosphorverbindungen der Formel (I)



In der Formel haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich vorzugsweise von Diphenolen ab wie z. B. Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

n in der Formel (I) kann, unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

Bei Gemischen von Phosphorverbindungen nimmt N einen durchschnittlichen Wert von 0 bis 30 an, vorzugsweise von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt von 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6.

In diesem Gemisch können Monophosphorverbindungen und/oder oligomere und/oder polymere Phosphorverbindungen enthalten sein.

Im Falle von $N = 0$ beschreibt die Formel (I) Monophosphorverbindungen.

Insbesondere werden als Phosphorverbindung der Formel (I) organische Monophosphate wie Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid und/oder m-Phenyl-bis(diphenylphosphat), beziehungsweise Gemische davon, eingesetzt.

Vorzugsweise werden in der Mischung monomere und oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) so gewählt, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% aus oligomeren- und aus 90 bis 10 Gew.-% aus Monophosphorverbindungen, vorzugsweise Mono-Phosphatverbindungen der Formel (I). Vorzugsweise werden die Mono-Phosphorverbindungen im Bereich von 12 bis 50, insbesondere von 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-% mit der komplementären Menge an oligomeren Phosphorverbindungen gemischt.

Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1.000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 .

Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 bis 494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623 bis 654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 bis 1971, Band 47, Nr. 10A, Oktober 1970, Mc Grow-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 bis 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10A, Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten siehe z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1.000 nm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 . Sie werden vor-

zugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pfpfopolymerisate C eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern von 100 bis 1.000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

- 5 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus C und E wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pfpfopolymerisates C mit mittleren Latexteilchendurchmessern von 0,05 bis 2 μm , insbesondere 0,1 bis 0,6 μm , mit einer feinteiligen Emulsion eines fluorierten Polyolefins E in Wasser mit mittleren Teilchendurchmessern von 0,05 bis 20 μm , insbesondere von 0,08 bis 10 μm , vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%.

- 10 Die wäßrige Emulsion des Pfpfopolymerisats C besitzt Feststoffgehalte von 25 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C schließt den Anteil des Pfpfopolymerisats in der koagulierten Mischung aus Pfpfopolymerisat und fluorierten Polyolefinen nicht mit ein.

- 15 In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pfpfopolymerisat C zum fluorierten Polyolefin E bei 95 : 5 bis 60 : 40. Die Emulsionsmischung wird in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefrier-trocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

- 20 Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Komponente F

- 25 Als Komponente F werden anorganische Verstärkungsmaterialien wie Glasfasern, gegebenenfalls geschnitten oder gemahlen, Glasperlen, Glaskugeln, blättchenförmiges Verstärkungsmaterial, wie Kaolin, Talk, Glimmer, Mika, Kohlefasern oder deren Mischung eingesetzt. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern, vorzugsweise mit einer Länge von 1 bis 10 mm und einem Durchmesser von <20 μm , in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-Teilen eingesetzt; vorzugsweise sind die Glasfasern oberflächenbehandelt.

- 30 Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüber hinaus wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

- Die erfindungsgemäßen Formmassen können 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammenschutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flamm-schutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halo-genverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorga-nische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxide, Titandioxide, Antimon-oxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkon-oxid, Zirkon-hydroxid, Molybden-oxid, Annonium-molybdat, Zin-borat, Ammonium-borat, Barium-metaborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen.

- Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoun-diert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der oben erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

- Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

- Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern durch Spritzguß verwendet werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte wie Saltpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

- 50 Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

- Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit, ihrer sehr guten Verarbeitungseigenschaft und ihrer sehr guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere ihrer heraus-ragenden Steifigkeit, zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.

- 55 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Form-massen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der obengenannten sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

- 60 Beispiele

Komponente A

A

- 65 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,249, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5g/100 ml.

A.1

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

5

A.2

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,19, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

10

Komponente B

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

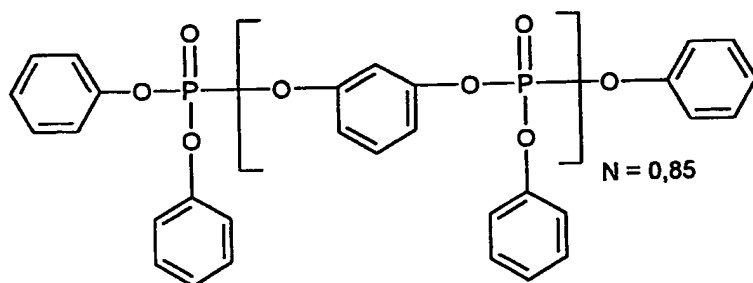
15

Komponente C

Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril Verhältnis von 72 : 28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

20

Komponente D



25

30

35

Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß Komponente C in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat C zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymersat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,4 μm .

40

45

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des Pfropfpolymerisats C vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

50

Komponente F

55

Glasfasern (CS 7942, Fa. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland) (geschnitten, durchschnittliche Länge 4,5 mm).

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

60

Das Mischen der Komponenten A bis F mit den üblichen Verarbeitungshilfsmitteln erfolgt auf einer Doppelwellenextruder ZSK 32. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ bei Raumtemperatur.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 an Stäben der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$.

65

Die Bestimmung des Zug E-Moduls erfolgt nach ISO 527/DIN 53 457.

Die Flammwidrigkeit wird nach UL94V bestimmt.

Dabei wird das Brandverhalten der Proben nach UL-Subj. 94V an Stäben der Abmessung 127 mm × 12,7 mm × 3,2 mm bzw. 1,6 mm gemessen.

Die Stäbe werden vertikal so montiert, daß die Unterseite des Probekörpers sich 305 mm über einem Streifen Verbandstoff befindet. Jeder Probestab wird einzeln mittels zweier aufeinanderfolgenden Zündvorgängen von 10 s Dauer entzündet. Die Brenneigenschaften nach jedem Zündvorgang werden beobachtet und danach die Probe bewertet. Zum Entzünden der Probe wird ein Bunsenbrenner mit einer 10 mm (3,8 inch) hohen blauen Flamme von Erdgas mit einer Wärmeeinheit von $3,73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1000 BUT per cubic foot) benutzt.

Zur Beurteilung des Brandverhaltens wird jeder Probekörper zweimal für die Dauer jeweils 10 s beflammt. Nach dem Entfernen der Zündquelle wird die Nachbrennzeit gemessen. Für jeden Versuch werden fünf Probekörper verwendet und die 10 Einzelbrennzeiten sowie die Summe der Einzelnachbrennzeiten ermittelt.

Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1	2
	Vergleich	erfindungsgemäß
Komponenten [Gew.-Teile]		
A	70	-
A1 und A2	-	70:
		davon A1 85,7
		A2 14,3
C	5	5
D	11	11
E	4	4
F	10	10
Eigenschaften:		
Vicat B [°C]	97	96
Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]	5	8
Schmelzviskosität bei 260°C [Pa.s]		
bei 100 s ⁻¹	539	440
bei 1000 s ⁻¹	275	241
bei 1500 s ⁻¹	223	193
MVR 240°C/5 kg [ml/10 min]	16,2	17,6
Zug-E-Modul [N/mm ²]	3293	3349
UL 4 V 3,2 mm/RT	VO	VO
Gesamt-Nachbrennzeit (s)	13	4
UL 94 V 1,6 mm/RT	VO	VO
Gesamt-Nachbrennzeit (s)	15	9

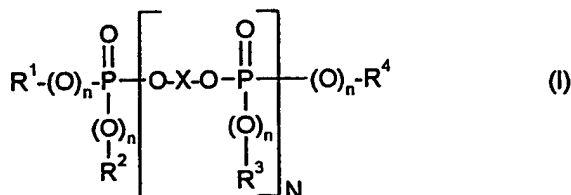
Patentansprüche

1. Flammwidrige, verstärkte, thermoplastische Formmassen enthaltend

A. 5 bis 95 Gew.-Teile eines Gemisches zweier aromatischer Polycarbonate A.1 und A.2 mit unterschiedlicher

Lösungsviskosität, wobei

1. die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt,
 2. die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und
 3. die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06 ist,
- wobei ein oder mehrere weitere Polycarbonate dem Gemisch aus A.1 und A.2 zugesetzt werden können,
- B. 0 bis 50 Gew.-Teile Vinyl(co)polymerisat aus einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren,
- C. 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat erhältlich durch Pfropfpolymerisation von mindestens 2 der Monomeren ausgewählt aus Chloropren, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäure-C₁-C₁₈-alkylester,
- D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der Formel (I)



worin

- R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander, jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₄-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,
- n unabhängig voneinander 0 oder 1,
- N 0 bis 30 und
- X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,
- E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile wenigstens fluoriertes Polyolefin und
- F. 1 bis 40 Gew.-Teile anorganisches Verstärkungsmaterial,
- wobei die Summe der Gew.-Teile A, B, C, D, E und F 100 Gew.-Teile beträgt.
2. Formmassen nach Anspruch 1, wobei N in Formel (I) einen Wert von 0,3 bis 20 aufweist.
 3. Formmassen gemäß Ansprüche 1 bis 2, wobei in Formel (I) R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, jeweils gegebenenfalls mit Halogen- und/oder Alkylgruppen substituiertes C₆-C₁₀-Aryl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl bedeutet und X sich von Diphenolen, ausgewählt aus Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon, gegebenenfalls chloriert oder bromiert, ableitet.
 4. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Phosphorverbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und/oder Trikresylphosphinoxid.
 5. Formmassen nach Anspruch 4, wobei fluorierte Polyolefine E), Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und/oder Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate sind.
 6. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das anorganische Verstärkungsmaterial ausgewählt ist aus gegebenenfalls geschnittenen oder gemahlenen Glasfasern, Glasperlen, Kohlefasern, blättchenförmiges Verstärkungsmaterial oder deren Mischung.
 7. Formmassen nach den vorhergehenden Ansprüchen, welche bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformmasse, wenigstens eines weiteren Flammenschutzmittels enthalten.
 8. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend 10 bis 90 Gew.-Teile der Komponente A, 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente C, 1 bis 18 Gew.-Teile der Komponente D und 3 bis 30 Gew.-Teile der Komponente F.
 9. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend 20 bis 80 Gew.-Teile der Komponente A, 2 bis 30 Gew.-Teile der Komponente C, 2 bis 15 Gew.-Teile der Komponente D und 5 bis 20 Gew.-Teile der Komponente F.
 10. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente B ein (Co)Polymerisat aus
 - B.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Monomer ausgewählt aus Styrol, α-Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol und/oder Methylmethacrylat und
 - B.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Monomer ausgewählt aus Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-Alkyl oder N-Aryl substituiertem Maleinimid
 11. Formmasse gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente C ein Pfropfpolymerisat ist, erhältlich durch Pfropfpolymerisation von
 - C.1 5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus
 - C.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α-Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und
 - C.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-Alkyl bzw. Phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf
 - C.2 5 bis 95 Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien- und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur kleiner -10°C.

12. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließmittel und/oder Antistatika enthalten.
13. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
14. Formkörper hergestellt aus Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65